

OPTIMIZACIÓN DE FORMULACIÓN PARA PINTURA EMULSIONADA DE PRIMERA CALIDAD A TRAVÉS DE UN SOFTWARE PARA DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTO

GLADYS RINCÓN^{2,*}, CARMEN ALBANO^{1,3,*}, CARLOS THEIS³, GABRIEL COLMENARES³, EDUARDO MÉNDEZ⁴

¹ Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Los Teques, Venezuela. calbano@ivic.ve

² Universidad Simón Bolívar – Dpto. de Procesos y Sistemas, Edo. Miranda, Venezuela. grincon@usb.ve

³ Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química, Caracas, Venezuela.

⁴ C.A. Venezolana de Pintura, Edo. Aragua, Venezuela.

Recibido: Julio de 2002

Recibido en forma final revisado: Abril de 2003

RESUMEN

La respuesta de la industria del recubrimiento ante el incremento del precio del TIO₂, es la reducción de su uso en las formulaciones de pinturas de alto desempeño arquitectónico. En esta investigación, se evaluó la sustitución parcial del dióxido de titanio por pigmentos sintéticos conocidos como perlas vesiculares (Beads®) o polímeros opacos (Ropaque®), manteniendo las propiedades y calidad de la pintura de primera calidad. Para esto, se utilizó el software Design Expert®, que permite realizar diseños estadísticos de experimentos. Se determinó cuáles son las variables de entrada y de respuesta del modelo al utilizar el software Design Expert®. Las variables de respuesta son: cuarteamiento, resistencia al fregado, índice de blancura, relación de contraste y reducción de costos (objetivo a minimizar), y las variables de entrada son: pigmento principal, pigmentos extendedores, tecnologías sustitutivas, y el tipo de resina latex. Se demostró que las variables de respuesta definidas caracterizan las pinturas emulsionadas de primera calidad y, las variables de entrada definidas repercuten directamente sobre las variables que caracterizan este tipo de pintura. Al sustituir parcialmente el dióxido de titanio por las dos tecnologías sustitutivas (Beads® y Ropaque®), se alcanzó los límites de calidad exigidos por las normas que rigen las pinturas emulsionadas de primera calidad, a un menor costo.

Palabras claves: pintura, industria del revestimiento, dióxido de titanio, Ropaque®, Beads®, Design Expert®, optimización.

ABSTRACT

To counteract the increasing costs of TIO₂ in the coating industry, measures have been taken to reduce its use in paints sold in the extensive commercial market. In this study, the partial substitution of titanium dioxide by synthetic pigments such as vesicular beads (Beads®) or opaque polymers (Ropaque®), while maintaining the properties and quality of a first-rate paint, was assessed. In order to achieve this, the Design Expert® software, which allows the statistical design of experiments, was used. The input and output variables to be used by the software were determined. The output variables were: cracking, resistance to washing, whiteness factor, contrast ratio and the cutting down of costs (objective to be minimized). The input variables were: main pigment, pigment spreadability, substitute technologies, and the type of latex resin. The experiment showed that the output variables defined are typical of first-rate emulsified paints and the input variables have a direct impact on the variables that typify this paint. By partially substituting titanium dioxide by the two substitute technologies (Beads® and Ropaque®), the quality index that is expected of first-rate emulsion paints is successfully reached and at a lower cost.

Keywords: paint, coating industry, titanium dioxide, Ropaque®, Beads®, Design Expert®, optimization.

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO₂) es el pigmento primario utilizado para las pinturas blancas o para aquellas en que el blanco es parte esencial de la combinación para producir el color. Este pigmento tiene un elevado índice de refracción, que le proporciona una ventaja

óptica frente a los otros pigmentos primarios, además de tener el menor costo entre los pigmentos de alta pureza y con tamaño uniforme de partículas (Heinz et al, 1990; Pike, 1994).

El precio del dióxido de titanio ha aumentado progresivo en los últimos años, debido al incremento

de la demanda mundial. Esta tendencia es consecuencia de la versatilidad de usos que tiene este producto en industrias como: pintura, plástico, papel y formas sintéticas (Heinz et al,1990).

Este aumento afecta directamente los costos de producción de las pinturas de alto desempeño arquitectónico. Como respuesta, la industria del revestimiento está reduciendo el uso del TiO_2 en las formulaciones de pintura, sustituyéndolo parcialmente por pigmentos sintéticos que utilizan perlas vesiculares (Beads®) o polímeros opacos (Ropaque®).

Las perlas vesiculares (Beads®), desarrolladas por Dulux Australia Limited y patentada por Sherwin-Williams en 1980 (Bruce et al, 1982), son partículas de poliéster esféricas y duras, encadenadas con estireno, con aire en su interior y recubiertas en su superficie por dióxido de titanio para producir máxima opacidad. Su característica de funcionamiento se debe a la difusión de la luz en las interfaces aire-polímero y aire-pigmento. En este trabajo se evaluaron las perlas del tipo vesiculadas y pigmentadas.

Los Beads® pueden sustituir al dióxido de titanio entre un 20-30% en peso, dependiendo de la calidad de la pintura que se desee y sin alterar las propiedades finales de la misma. La calidad de la pintura formulada con perlas vesiculares es similar a la de una pintura estándar para la línea respectiva, contribuyendo con el cubrimiento en seco y controlando efectivamente la reflectancia y brillo de la película seca. (Bruce et al, 1982).

El Ropaque® es un polímero opaco formado por perlas esféricas de estireno-acrítica rellenas de agua y en forma de emulsión. Después que una pintura a base de agua se aplica y se deja secar, por difusión, el agua abandona el interior de las esferas dejando el centro hueco lleno de aire, el cual actúa como medio para dispersar la luz cuando ésta pasa del exterior de las perlas hacia el interior de los pequeños intersticios de aire. Contribuyendo al poder cubriente de la pintura y aprovechando la diferencia que hay entre los índices de refracción del polímero y del aire. Una vez que el agua ha salido del interior del polímero no puede volver a entrar, por lo que no existe una disminución del poder cubriente cuando la pintura se vuelve a mojar.

El Ropaque®, puede sustituir al dióxido de titanio hasta en un 30% en peso. Tiene como ventaja que incrementa ciertas propiedades de la pintura tales como: aumento en la durabilidad, reducción del cambio de tonalidad de la película húmeda a seca,

aumento de lavabilidad y excelente resistencia al fregado

Las propiedades de la pintura de primera calidad, son consecuencia de una serie de compuestos que deben estar presentes en cantidades específicas, para garantizar que las propiedades características de la pintura arquitectónica de primera calidad no se alteren. Definiendo las pinturas de primera calidad como aquellas que ofrecen máximo desempeño en todas las propiedades.

En la Figura N° 1, se muestra de forma esquemática los componentes básicos de las pinturas, y estos son: pigmentos extendedores (caolín, carbonato de calcio, talco, sílicas, mica), pigmentos primarios (básicamente el dióxido de titanio), resinas latex (acrílicos, vinil-acrílicos, estireno-acrílicos), aditivos (coalescentes, espesantes, surfactantes, humectantes, espumantes, dispersantes) y solventes. Cada uno de ellos proporciona una propiedad indispensable para mantener la calidad de este tipo de pintura. (Molina, 1982)

Los pigmentos sólidos son partículas sólidas de diversas formas geométricas, insolubles en el vehículo de la pintura y, responsables de aportar características esenciales como color, cubrimiento, consistencia y cuerpo, entre otros.

Los pigmentos primarios son pigmentos blancos, que tienen como ventaja sobre los otros pigmentos blancos, su elevado índice de refracción y su gran capacidad de cubrimiento. El índice de refracción de los pigmentos primarios es mayor o igual a 1,7. Además, tienen excelentes propiedades de cubrimiento, lavabilidad, estabilidad y retención de brillo, (Klepser, 1991).

Los pigmentos extendedores o de carga, son pigmentos funcionales inertes no cubrientes, que no proporcionan por sí mismos opacidad a la película. Son económicos y se utilizan para mejorar funciones específicas del recubrimiento. Algunos de ellos “extienden” la capacidad de cubrimiento del dióxido de titanio, otros actúan haciendo más flexible la película seca, mientras que otros aportan impermeabilidad a la película y refuerzan su estructura. Estos pigmentos tienen índices de refracción entre 1,45 y 1,70 (Vratsanos, 2002).

Se conoce como vehículo, a la mezcla de resinas, solventes y aditivos, y es el medio en el que se “transporta” o se encuentra disperso el pigmento. (Pike, 1994).

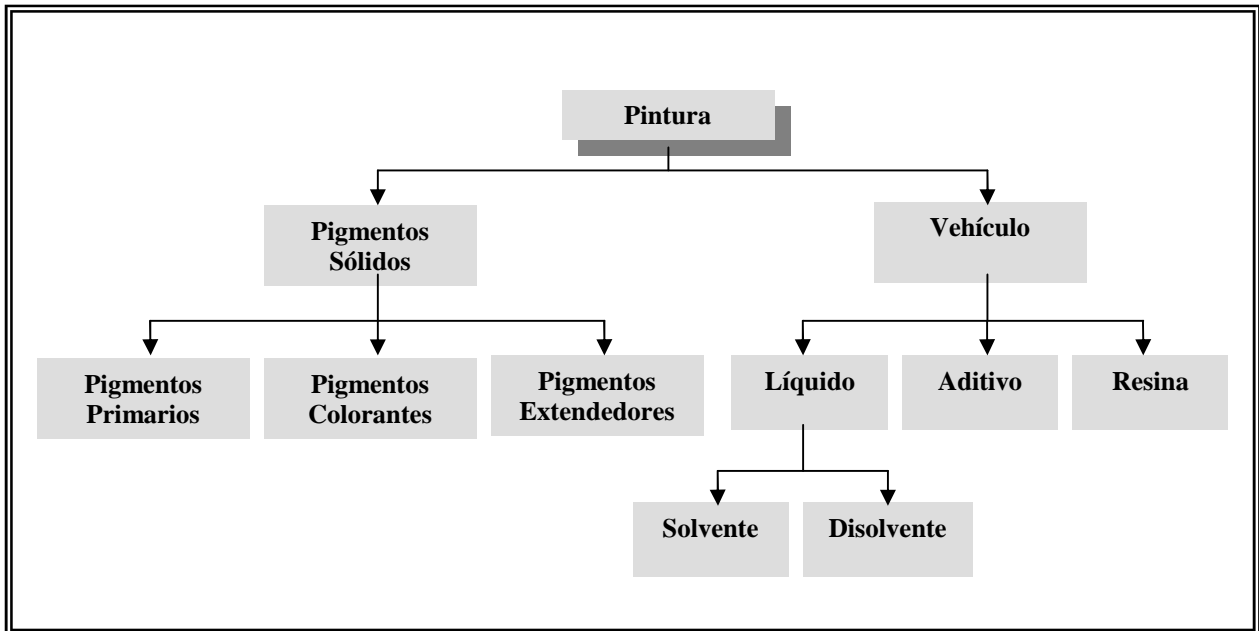


Figura N° 1. Componentes generales de una pintura

Los solventes constituyen la parte volátil de la pintura, su función es reducir la viscosidad y controlar el secado de la película aplicada. De su afinidad con las resinas dependen propiedades como: la humedad del sustrato, la adhesión, propiedades mecánicas, propiedades ópticas como el brillo, resistencia a la corrosión, entre otras (Pike, 1994).

Los aditivos, son materiales utilizados en pequeños porcentajes para desempeñar ciertas funciones no cumplidas por los ingredientes principales. Los hay de diversos tipos: agentes humectantes que reducen la tensión superficial del agua y favorecen a la humectación de los pigmentos; agentes dispersantes que provocan la separación uniforme de las partículas sólidas de los pigmentos extremadamente finos; agentes antiespumantes que evitan la formación de espuma para que no se inicie la burbuja de aire y agentes de-espumantes que detienen la espuma y rompen la burbuja de aire una vez formada. (Klepser, 1991).

Las resinas de latex sintéticas son los agentes formadores de película de la pintura emulsionada. La mayoría de las resinas son copolímeros a base de más de dos monómeros. Las resinas proporcionan a las pinturas características físicas tales como: dureza, flexibilidad, resistencia al impacto, adhesión, resistencia a solventes, a químicos y a la luz ultravioleta. (Hegedus *et al*, 2002; Winnik *et al*, 1992).

Un diseño estadístico de experimento es una prueba o serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar las causas de los cambios en la respuesta de salida (Montgomery, 1991). Los objetivos de un experimento son: 1) determinar las variables que tienen mayor influencia en la respuesta; 2) obtener el valor óptimo de las variables que influyen en las variables de respuesta, de manera que este tenga un valor cercano al deseado; 3) establecer el mejor valor de las variables, de modo que el cambio en la respuesta sea mínimo, 4) definir el mejor valor de las variables, con el fin de minimizar los efectos de las variables incontrolables.

El ajuste fino de los componentes que conforman las pinturas de alto desempeño arquitectónico, requiere de un gran esfuerzo de laboratorio para la investigación de las nuevas fórmulas. Con el propósito de reducir estos costos de investigación se utilizó el software Design Expert®, versión 5.0, que realiza diseños estadísticos de experimentos. El uso de este software maximiza el desempeño y rendimiento de la pintura reformulada y reduce el costo de obtención de nuevas formulaciones.

El objetivo de esta investigación, es optimizar la formulación de pinturas emulsionadas de primera calidad, al sustituir parcialmente el dióxido de titanio por los pigmentos sintéticos conocidos como perlas vesiculares (Beads®) o polímeros opacos

(Ropaque®), manteniendo las propiedades y la calidad de la pintura, al menor costo. Para alcanzar esta nueva formulación, fue necesario realizar un ajuste fino del resto de los componentes (pigmentos extendedores, resina de latex, aditivos) de la fórmula.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Aplicación del paquete Design Expert®

a) Definición del modelo.

Antes de usar el software Design Expert®, versión 5.0, se debe definir el modelo que genera las formulaciones para pinturas emulsionadas de primera calidad. El software se basa en la optimización de un modelo lineal.

La primera actividad a realizar, es determinar cuales serán las variables de entrada, la restricción de las mismas, las variables de respuesta, enmarcadas dentro de los límites que garantizan la calidad del producto, y la función objetivo que se va a optimizar.

Para dirigir la labor hacia el éxito, se debe concebir y tener un planteamiento claro del problema, que permita un mejor conocimiento del fenómeno y de la solución del mismo. Este grado de conocimiento facilita la tarea de selección de las variables de entrada, variables de respuesta, rangos aceptables de las variables y forma de controlar las variables de entrada, para mantenerlas dentro de los rangos establecidos.

Para evaluar como afecta la sustitución parcial del dióxido de titanio sobre las variables de respuesta, se realizaron experimentos preliminares en el laboratorio basándose en la formulación estándar proporcionada por el fabricante.

La función objetivo a optimizar se definió como minimizar el costo de la pintura emulsionada de primera calidad, al sustituir parcialmente el dióxido de titanio por las tecnologías sustitutivas y maximizando el desempeño de este tipo de pintura.

La selección de las variables de respuesta, se fundamentó en las especificaciones que debe cumplir una pintura emulsionada para ser caracterizada como pintura de primera calidad.

Dentro del estudio realizado de las propiedades que caracterizan a este tipo de pintura, se hizo hincapié sobre aquellas propiedades que se ven más afectadas por la variación del dióxido de titanio en la formulación. Estas propiedades son: cuarteamiento, resistencia al fregado, índice de blancura y relación de contraste (Pike, 1994). La reducción de costos, que es el objetivo a minimizar, también se incorporó como variable de respuesta.

Las Normas para Fabricación de Pinturas de la *Comisión Venezolana de Normas Industriales - COVENIN número 993, 3257 y 3258*, establecen los valores aceptables de las propiedades características para pinturas de primera calidad.

El criterio de selección de las variables de entrada, se fundamentó en la determinación de los componentes que tienen mayor influencia sobre las variables de respuesta definidas.

En los experimentos preliminares en el laboratorio, se determinó que los componentes que tienen mayor influencia sobre las propiedades de calidad (variables de respuesta) definidas son: pigmento primario (dióxido de titanio); tecnologías sustitutivas, bien sea, perlas vesiculares (Beads®) ó polímeros opacos (Ropaque®); los tres pigmentos extendedores (caolín, carbonato de calcio y talco); y el tipo de resina latex (vinil - acrílico ó estireno - acrílico),.

El cuarteamiento caracterizado como excelente, es exigido para pinturas de primera calidad. Esta propiedad depende exclusivamente de los aditivos y no de la cantidad de dióxido de titanio presente en la mezcla. Para garantizar que todos los diseños presentaran un cuarteamiento caracterizado como excelente, se realizaron una serie de experimentos previos en el laboratorio con el objeto de ajustar los aditivos en la formulación. Por lo tanto, los aditivos no se seleccionaron como variable de entrada.

En la Tabla N° 1, se muestran un resumen de las variables de respuesta y las variables de entradas definidas en este modelo.

VARIABLES DE RESPUESTA	VARIABLES DE ENTRADA
Cuarteamiento	Pigmento primario (TiO ₂)
Resistencia al fregado	Tecnología sustitutiva: perlas vesiculares (Beads®) ó polímeros opacos (Ropaque®)
Índice de blancura	Pigmentos extendedores: caolín, carbonato de calcio y talco
Relación de contraste	Resina latex (vinil - acrílico ó estireno - acrílico)

Tabla N° 1. Resumen de variables de respuesta y variables de entrada para el modelo definido

Las restricciones del modelo se establecen tomando en cuenta, la concentración de pigmento expresado en volumen (PVC), el cual mide la relación de volumen de pigmento y volumen total de sólidos de la pintura, es decir, los sólidos en volumen que aportan los pigmentos más los sólidos en volumen del latex. La PVC es establecida por la empresa fabricante mediante el cumplimiento de las *Normas para Fabricación de Pintura de la Comisión Venezolana de Normas Industriales – COVENIN*.

Para determinar el rango de sustitución del dióxido de titanio, se consideró el protocolo de sustitución suministrado por el fabricante de las tecnologías sustitutivas. Con este protocolo se determinó una reducción del dióxido de titanio de un 20% a un 35% para pinturas de primera calidad.

Para establecer el rango de variación de los pigmentos extendedores se tomó en cuenta el esquema de formulación existente, de manera que la cantidad de caolín en las formulaciones varíe entre 0% y 50% del volumen total de los pigmentos extendedores de las fórmulas. El restante 50% se distribuyó entre carbonato de calcio y talco en una proporción 4:1.

Definidas las variables del modelo se procedió a introducir esta información en el software Design Expert®. Se determinó un posible conjunto de formulaciones (diseños) que cumplen con las restricciones.

b) Evaluación y Selección del modelo

Cuando la respuesta cambia en función de la proporción de los componentes bajo restricciones que determinan la mezcla de los mismos, se utiliza el software Design Expert®, versión 5.0, en el módulo “diseño de mezclas”. El uso de este software reduce el número de experimentos a veinticinco formulaciones, para la sustitución parcial del dióxido de titanio por los pigmentos sintéticos para pinturas emulsionadas de primera calidad.

En la Figura N° 2 se presenta la secuencia general requerida para la obtención del diseño de mezclas mediante el software Design Expert® versión 5.0. Para alcanzar exitosamente la nueva formulación es indispensable definir correctamente las variables de respuesta, las variables de entrada y las restricciones del modelo.

Una vez definido e introducido el modelo, el programa genera posibles diseños que deben ser evaluados. Esta evaluación se realiza a través del análisis de las pruebas estadísticas propias del programa, que proporcionan información sobre el probable error de una conclusión. Después de evaluar los posibles diseños, se realiza la selección de la mejor formulación basándose en las pruebas estadísticas propias del programa.

Entre las pruebas estadísticas disponibles para la evaluación y selección del diseño está: análisis de varianza (ANOVA), verificación de la distribución normal, t-test, función deseabilidad, nivel de predicción, presencia de autocorrelaciones, consistencia de la propagación del error para cada variable involucrada.

Estas pruebas se utilizan de la misma manera para cualquier diseño de experimentos, por lo tanto se seleccionó el caso de sustitución parcial con Ropaque® para ilustrar el uso de algunas de estas herramientas.

La Figura N° 3 muestra si una formulación es consistente o no con respecto al resto de las formulaciones, asumiendo que la formulación seleccionada como estándar es la que más se acerca al cumplimiento de las propiedades de la pintura que actualmente se fabrica. Los coeficientes del modelo son calculados en base a todos los puntos del diseño excepto el estándar. Para identificar anomalías se utiliza los límites de +3,5 y -3,5, valores mayores o menores a estos límites deben ser examinados y considerados puntos anómalos. En la Figura se observa que no existe ningún punto anómalo dentro de las veinticinco experiencias que se evalúan en este diseño.

En la Figura N° 4 se presenta el comportamiento de la propagación del error, al estudiar la variable de respuesta (relación de contraste), manteniendo fijas las variables de entrada talco y carbonato, y evaluando como se propaga el error entre el dióxido de titanio, Ropaque® y caolín.

Las formas de contornos circulares que se observan en la Figura N° 4, indican que la propagación del error es constante entre las variables involucradas. Este procedimiento se repite, hasta que los errores asociados a cada una de las variables de entrada, indiquen que la propagación del error es uniforme para todas las variables.

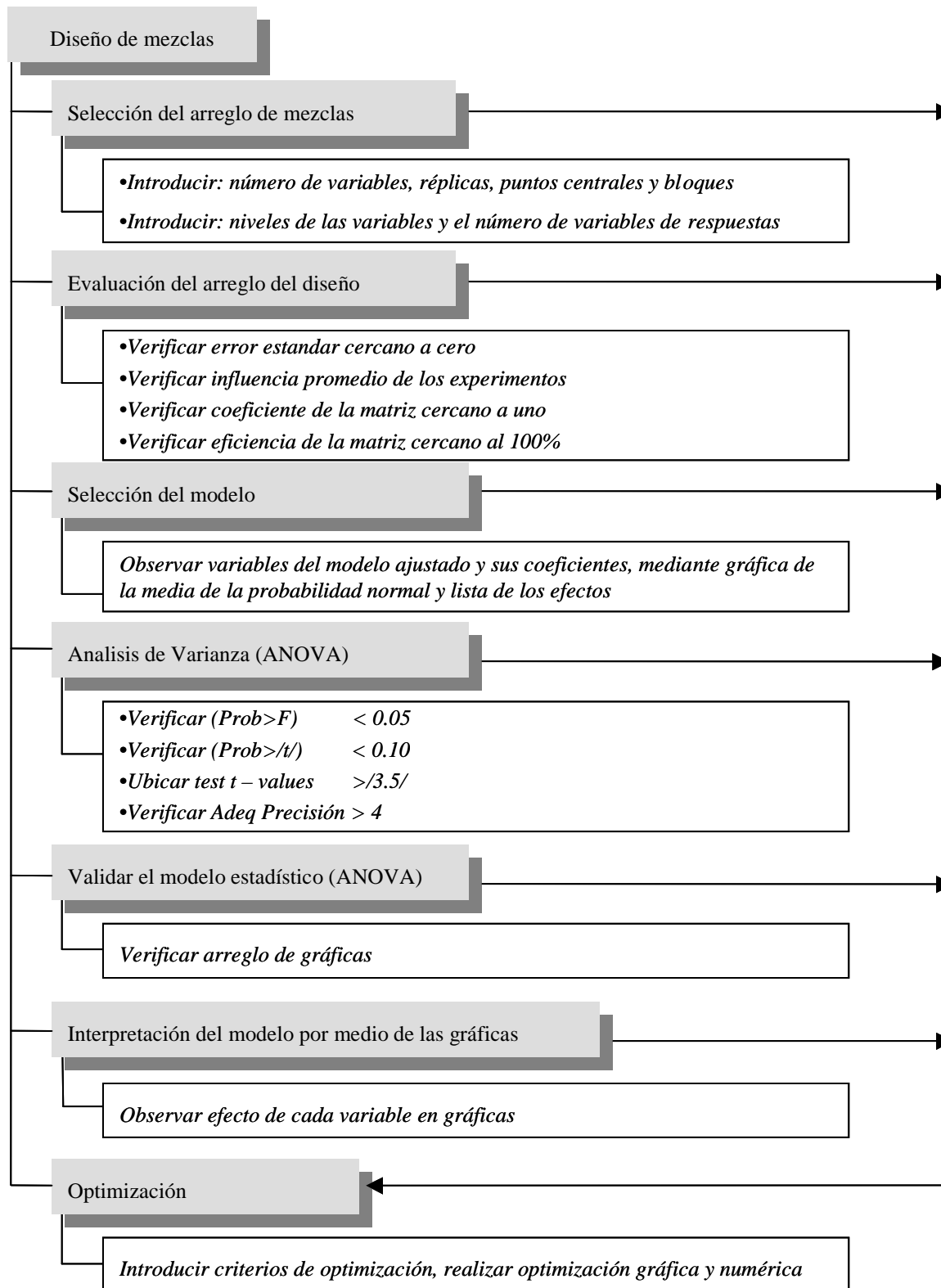


Figura N° 2. Secuencia del análisis para el diseño de mezclas mediante el software Design Expert®

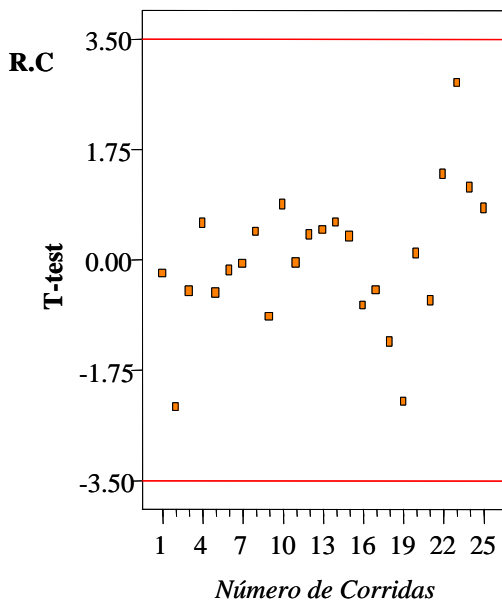


Figura N° 3. T-test - Ropaque®

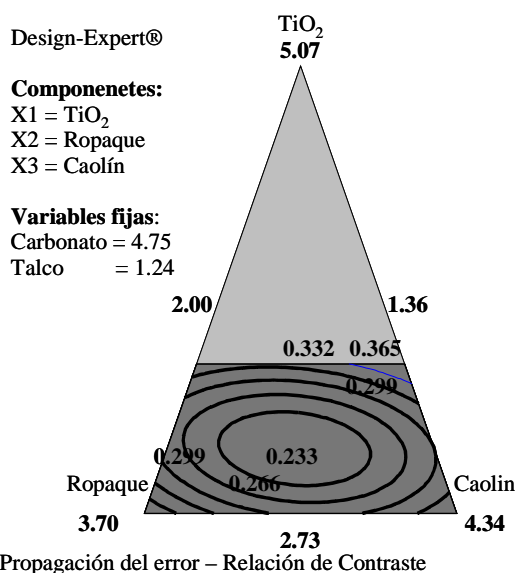


Figura N° 4. Propagación Error para Ropaque®.

Después de evaluar, seleccionar y validar los diseños a través de las pruebas estadísticas propias del programa, se alcanzó un diseño adecuado con 25 posibles formulaciones, que deben cumplir los requerimientos de calidad estipulados por el modelo. Luego, se procedió a preparar las veinticinco formulaciones en el laboratorio, sustituyendo parcialmente el dióxido de titanio por las tecnologías sustitutivas.

c) Optimización del modelo

Los lotes de pintura reformulada preparados en el laboratorio, fueron sometidos a las pruebas de calidad (relación de contraste, índice de blancura, lavabilidad, cuarteamiento y viscosidad) para evaluar el comportamiento de las nuevas fórmulas ante las variables de respuesta. Esta información fue introducida en el software para su posterior optimización.

El criterio de optimización utilizado fue la minimización del costo de la formulación, maximizando la relación de contraste e índice de blancura y, manteniendo la calidad y propiedades de la pintura dentro de las especificaciones requeridas.

El programa proporcionó los valores mínimos y máximos de las variables de respuesta y con estos valores se verificó si la realización completa del experimento era conveniente, ya que los valores predichos por el programa deben encontrarse dentro de este rango para cada una de estas variables.

Como resultado del proceso de optimización se obtuvieron varias fórmulas optimizadas, de las cuales se seleccionó aquella que proporcionó el mejor desempeño del producto al menor costo.

La fórmula óptima seleccionada se realizó en el laboratorio y, posteriormente se evaluaron las variables de respuesta, con la finalidad de verificar la reproductibilidad de los valores de las variables de respuesta predichos por el software y, verificar que éstas variables están dentro de las especificaciones de calidad del producto.

Se realizaron dos diseños experimentales para obtener las formulaciones de pintura de primera calidad. En el primer diseño se sustituyó parcialmente el dióxido de titanio por las perlas vesiculares (Beads®) y en el segundo experimento se sustituyó por los polímeros opacos (Ropaque®).

2.2. Experiencia en el laboratorio

a) Materiales utilizados.

Pigmento principal: dióxido de titanio (TiO₂).

Tecnologías sustitutivas: perlas vesiculares (Beads®) y polímeros opacos (Ropaque®).

Pigmentos extendedores: caolín, carbonato de calcio y talco.

Resinas de latex: resina vinil- acrílica y resinas estireno - acrílica.

Aditivos: espesantes, coalescentes, antiespumantes, dispersante, humectante, bactericidas y regulador de pH.
Solvente: agua.

b) **Fabricación de pintura emulsionada en el laboratorio.**

Para la elaboración de pintura emulsionada en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de C.A. Venezolana de Pintura, se siguió la siguiente metodología:

- i) Pesar por medio de una balanza electrónica (*marca Galaxy 4000*) con capacidad de 4 kilos, la cantidad requerida de agua, aditivos, dispersantes y pigmento primario (dióxido de titanio).
- ii) Dispersar la mezcla en un dispersor de alta velocidad, H.S.D. (*marca Cowles Disolver*) con potencia de 1½ HP y capacidad de 1 galón, por un tiempo de quince minutos.
- iii) Agregar los pigmentos extendedores y seguir dispersando por diez minutos.
- iv) Agregar los espesantes prehumectado con agua y el coalescente (*mezclar por quince minutos*).
- v) Chequear molienda.
- vi) Dividir la mezcla en dos partes con la cantidad requerida para formular 0,22 galones de producto; posteriormente se completará cada parte con la resina de latex correspondiente (*resina vinil - acrílico y resina estireno - acrílica*).
- vii) Agregar lentamente y con agitación los aditivos (espesantes, coalescentes, antiespumantes, dispersante, humectante), el latex (*resina vinil - acrílica ó resinas estireno - acrílica*) y la tecnología sustitutiva (*Beads® ó Ropaque®*).
- viii) Ajustar la viscosidad con agua (*entre 90-100 Ku (Krebbs)*).
- ix) Ajustar el pH con regulador de pH (*entre 8-9*).

c) **Evaluación de las propiedades de pintura emulsionada de primera calidad**

Para cada lote experimental el procedimiento que se siguió para la evaluación de la pintura emulsionada de primera calidad fue:

- i) **Enfriamiento del producto** a 25°C (77°F)
- ii) **Prueba de Relación de Contraste (R.C.).**
Esta prueba se lleva a cabo con un espectrofotómetro, instrumento de medición de la reflectancia que permite medir un flujo radiante difusamente reflejado para hacerlo incidir sobre el elemento de medida. Este instrumento determina con exactitud el cubrimiento.

El espectrofotómetro se calibra antes de cada ensayo. Para cada medida se fijan las condiciones de operación y se toman tres lecturas de reflectancia en puntos diferentes de aplicación para luego promediar esos valores.

La pintura se aplica sobre una carta de fondo negro y blanco dejándola secar libre de huellas. Con el espectrofotómetro se mide la reflectancia de la pintura seca en la zona negra y en la zona blanca, siendo la relación de contraste el cociente entre ambas medidas.

iii) **Prueba de resistencia al desgaste por fregado (lavabilidad).**

Esta prueba se lleva a cabo con un aplicador de pintura tipo deslizador accionado con motor eléctrico, en él que se aplica la pintura sobre una lámina plástica usando un aplicador de película húmeda de espesor constante de 178µm y una máquina de lavado con cepillo de cerdas de nylon que se opera a (37 ± 1) ciclos /min.

Para evaluar la resistencia al fregado se deja remojando el cepillo durante 8 horas en una solución al 1% en detergente, luego se elimina el exceso de detergente y se distribuye uniformemente 10 gr. de medio abrasivo sobre las cerdas del cepillo. La lámina pintada que tiene una dimensión predeterminada se humedece con 5 ml de agua.

Inmediatamente se inicia la prueba y cada 400 ciclos, si no se observan fallas en la película de pintura, se agregan 10 gr. de medio abrasivo al cepillo y 5 ml de agua a la lámina de pintura. Se continúa el experimento hasta remover la pintura. La resistencia al desgaste se reporta como la media del número de ciclos, señalando cualquier desviación del procedimiento normal.

iv) **Prueba de cuarteamiento de película.**

La pintura emulsionada se aplica sobre una cartulina por el lado mate con un aplicador de película capaz de producir un espesor de 1250 µm húmedo. Luego se pone a secar por 24 horas o hasta que se seque por completo. Esta aplicación se compara con el estándar y se registra el grado de cuarteamiento. El resultado se reporta como excelente, muy bueno, bueno, regular y pobre, estos criterios están definidos por el estándar.

VARIABLES DE RESPUESTA	UNIDADES	MÍNIMO	MÁXIMO
Reducción de Costo (<i>Vinil acrílico</i>)	%	6	28
Reducción de Costo (<i>Estireno acrílico</i>)	%	8	32
Relación de Contraste (<i>Vinil acrílico</i>)	%	96,43	98,41
Relación de Contraste (<i>Estireno acrílico</i>)	%	96,21	98,50
Índice de Blancura (<i>Vinil acrílico</i>)	%	73,30	79,42
Índice de Blancura (<i>Estireno acrílico</i>)	%	73,51	78,61

Tabla N° 2. Valores máximos y mínimos de variables de respuesta para sustitución del TiO₂ por Beads®

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

a) Perlas vesiculares - Beads®

En la Tabla N°2 se muestran los rangos mínimos y máximos, de los resultados suministrados por el software Design Expert®, sobre el comportamiento de las variables de respuesta (relación de contraste, índice de blancura y reducción de costos), en las veinticinco formulaciones realizadas con sustitución parcial del dióxido de titanio por perlas vesiculares (Beads®), después de lograr que la perturbación del error para cada factor fuera uniforme.

En la Tabla N°2, se presenta el comportamiento de las variables de respuesta nombradas, para los dos tipos de latex (vinil-acrílico y estireno - acrílico latex). Se observa que las formulaciones con vinil acrílico presentan una menor reducción de costos debido al mayor costo que posee este latex con respecto al estireno acrílico latex.

La relación de contraste en el rango superior, para ambos latex, está por encima del mínimo valor aceptado por las Normas Covenin para pinturas de primera calidad ($R.C. = 98\%$), por lo cual se está en presencia de la máxima reducción de dióxido de titanio. Además se observa que esta respuesta depende sólo de la combinación de dióxido de titanio y extendedores en la formulación y no de la naturaleza del latex, por lo tanto los rangos de variación son similares para ambos latex.

El comportamiento del índice de blancura, también es similar para ambas formulaciones de latex, ya que esta variable de respuesta depende directamente de la cantidad de dióxido de titanio. Se debe destacar que este índice no tiene un valor mínimo exigido por las Normas Covenin.

En la Tabla N° 3 se presentan los resultados obtenidos con la ayuda del software, utilizando los criterios de optimización antes mencionados. Es importante señalar que tanto para los cálculos de la reducción de titanio como para el costo de la formulación se tomó

en cuenta la fórmula estándar activa en esta línea de producción.

También se observa, que todas las variables de respuesta se encuentran entre los valores mínimos y máximos establecidos. Por otro lado, se observa que con el estireno acrílico latex se obtiene una mayor reducción de titanio y por ende de costos, mientras que se mantienen valores similares y aceptados de relación de contraste, índice de blancura y cuarteamiento.

La pérdida por lavabilidad (Tabla N° 3) cumple con los requerimientos mínimos exigidos en toda la región de diseño, ya que esta respuesta depende sólo de la cantidad de latex en la fórmula, por esta razón no se incluyó la evaluación de esta respuesta como variable de salida del diseño (Tabla N° 2). Todas las formulaciones se diseñaron a un PVC de 65% y 30% de sólidos en volumen, de esta manera se aseguró cumplir con el valor mínimo exigido por las normas para lavabilidad, sin embargo se observó una mayor resistencia al fregado en aquellas formulaciones realizadas con estireno acrílico latex, debido a que la naturaleza química del mismo proporciona mayor dureza a la película de pintura.

b) Polímeros opacos - Ropaque®

En la Tabla N° 4, se muestran los rangos mínimos y máximos de los resultados de las veinticinco formulaciones suministradas por el paquete Design Expert®, para la sustitución parcial del dióxido de titanio por polímeros opacos (Ropaque®) en pinturas de emulsión de primera calidad, después de alcanzar que la perturbación del error para cada factor fuera uniforme. También se muestran las variables de respuesta para los dos tipos de latex. En ella se observa que las formulaciones con Ropaque®, aunque tienen valores similares a los obtenidos con Beads® (Tabla N° 2), presentan una mayor relación de contraste, debido a que este polímero aporta una mayor porosidad a la película de pintura por su menor y más uniforme tamaño de partícula.

Tipo de Latex	Reducción Costos(%)	Reducción TIO ₂ (%)	R.C. (%)	Lavabilidad (ciclos/min.)	CuarTEAMIENTO (adm)	Índice blancura (%)
Vinil acrílico	24	31	98,26	114	Excelente	79,07
Estireno acrílico	27	38	98,00	164	Excelente	79,03

Tabla N° 3. Resultados obtenidos para la sustitución del TiO₂ por perlas vesiculares Beads®

Variables de Respuesta	Unidades	Mínimo	Máximo
Reducción de Costo (Vinil acrílico)	%	9	35
Reducción de Costo (Estireno acrílico)	%	11	38
Relación de Contraste (Vinil acrílico)	%	96,24	98,93
Relación de Contraste (Estireno acrílico)	%	96,59	98,92
Índice de Blancura (Vinil acrílico)	%	77,10	85,25
Índice de Blancura (Estireno acrílico)	%	76,54	84,85

Tabla N° 4. Valores máximos y mínimos de variables de respuesta para sustitución del TiO₂ por Ropaque®

Tipo de Latex	Reducción Costos(%)	Reducción TIO ₂ (%)	R.C. (%)	Lavabilidad (ciclos/min.)	CuarTEAMIENTO (adm)	Índice blancura (%)
Vinil acrílico	16	33	98,39	142	Excelente	80,60
Estireno acrílico	19	35	98,56	230	Excelente	81,23

Tabla N° 5. Resultados obtenidos para la sustitución del TiO₂ por polímeros opacos Ropaque®

También se observa que el índice de blancura presenta valores mayores en las formulaciones con Ropaque® (Tabla N° 4) que en las obtenidas con Beads® (Tabla N° 2), hasta un aumento del 6%. Este incremento en el índice de blancura en las formulaciones con Ropaque®, se debe a que éste es una emulsión de estireno - acrílico de gran blancura, en comparación con la emulsión amarillenta de las perlas vesiculares que son de poliéster - estireno.

La prueba de resistencia al fregado para el Ropaque® (Tabla N° 5) en comparación con las pruebas realizadas con Beads® (Tabla N° 3), arrojó mayores valores de resistencia al fregado, debido a la naturaleza química del polímero Ropaque® (estireno – acrílico), que ofrece una mayor dureza y por ende una mayor resistencia al fregado. Además, el tamaño uniforme y menor de la partícula de Ropaque® contribuye a un mejor acomodo de las partículas sólidas que conforman la pintura, reduciendo los intersticios o espacios vacíos que provoca el deterioro de la película.

En la Tabla N° 5 se presentan los resultados obtenidos de la optimización para la formulación con Ropaque®, donde los criterios utilizados fueron los mismos que para la sustitución con Beads®. En dicha Tabla, se

observa que estas formulaciones tienen mejor calidad en cuanto a la relación de contraste, lavabilidad e índice de blancura que las sustituidas por Beads® (Tabla N° 3). Sin embargo la reducción de costos de este diseño es menor en comparación con la sustitución con perlas vesiculares. Con ambas técnicas sustitutivas se alcanzaron los límites de calidad exigidos por las normas que rigen las pinturas emulsionadas de primera calidad

4. CONCLUSIONES

El paquete Design Expert®, versión 5.0, reduce el número de experiencias para la obtención de nuevas formulaciones a veinticinco pruebas frente a sesenta experimentos que se requieren al utilizar un diseño tradicional como el diseño factorial.

Las variables seleccionadas como variables de respuesta (cuarteamiento, resistencia al fregado, índice de blancura y relación de contraste) caracterizan las pinturas emulsionadas de primera calidad.

Las variables seleccionadas como variables de entrada (dióxido de titanio; Beads® o Ropaque®; caolín,

carbonato de calcio, talco; y viníl - acrílico o estireno - acrílico) repercuten directamente sobre el cuarteamiento, resistencia al fregado, índice de blancura y relación de contraste.

La reproductibilidad a nivel de laboratorio de los valores de las variables de respuesta arrojadas por el paquete Design Expert®, versión 5.0, fueron adecuadas.

La sustitución parcial del dióxido de titanio, en la formulación para pinturas emulsionadas de primera calidad, tanto por las perlas vesiculares (Beads®) como por el polímero opaco (Ropaque®), alcanzó los límites de calidad exigidos por las normas que rigen las pinturas emulsionadas de primera calidad a un menor costo. Lo cual fue detectado por los valores obtenidos de relación de contraste, perdida por lavabilidad, cuarteamiento e índice de blancura.

La mayor reducción de costos se obtiene con las formulaciones que contienen perlas vesiculares Beads® y latex estireno acrílico.

REFERENCIAS

- BRUCE, K. KARICKHOFF M., KLEINLEIN, K. 1982. *Sherwin Williams Bead Manual*. Sherwin Williams.
- HEGEDUS, C., PEPE, F., DICKENSON, J., WALKER F. 2002. Waterborne Acrylic-Epoxy Coatings. *Journal of Coatings Technology*, 74, 927, 31-39.
- HEINZ, D. HOLZINGER, F. 1990. *Titanium Dioxide in Emulsion Paints*. Kronos International, Inc. Pluwerkusen, Germany.
- KLEPSE, R.J. 1991. Water Based Maintenance Coating Systems. *Proc. of Maintaining Structures with Coating*, SSPC 91. Steel Structures Painting Council, Pittsburgh, PA, 96-106.
- MOLINA, O. 1982. *Apuntes y manuales sobre pinturas*. Laboratorio de Investigación y Desarrollo. C.A Venezolana de Pintura, Venezuela.
- MONTGOMERY, D. 1991. *Diseño de Experimentos*. Grupo Editorial Ibero América, México.
- PIKE, A. 1994. *Nineteenth and Twentieth Century Marker Materials in Architectural Paint*, English Heritage, London.
- VRATSANOS, LORI 2002. Meeting the Challenge of Formulating for the Future. *Journal of Coatings Technology*, 74, 929, 61-65.
- WINNIK, M. VONGEL, W. HALEY, F. 1992. Latex Film Formation at Molecular Level: The Effect of Coalescing aids on Polymer Diffusion, *Polym Coat Tech*, 64, 8, 51-61